

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-011637

(43)Date of publication of application : 17.01.1989

(51)Int.Cl.

B01J 20/04

C01F 7/76

C01G 49/00

(21)Application number : 62-164067

(71)Applicant : MIZUSAWA IND CHEM LTD

(22)Date of filing : 02.07.1987

(72)Inventor : OGAWA MASAHIDE

SATO TEIJI

TANAKA MASANORI

(54) ALUNITE TYPE ADSORBENT AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance adsorption capacity by preparing an adsorbent with a stratifying compd. having specified chemical composition and an alunite type crystalline structure wherein both BET specific surface area and pore volume in the range of $10W300\text{\AA}$; pore diameter are regulated to specified value.

CONSTITUTION: Both the combination of aluminum sulfate and ferric sulfate and alkali sulfate are heated and allowed to react with each other in an aqueous medium added with alkali hydroxide by regulating pH of a reaction system to 4.0W4.4 at a time for starting the reaction and also regulating pH to 3.8 or more even in the process of the reaction. The obtained alunite type adsorbent is formed in a stratifying compd. having chemical composition shown in a formula I [M shows monovalent cation M' shows Al and combination of Al and Fe (III)] and alunite type crystalline structure wherein BET specific surface area is $280\text{m}^2/\text{g}$ or more and micro pore volume in the range of $10W300\text{\AA}$; micro pore diameter is 0.05ml/g or more.

$$MM' \cdot (SO_4)_2 \cdot (OH)_2$$

I

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭64-11637

⑫ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月17日

B 01 J 20/04

6939-4G

C 01 F 7/76

6939-4G

C 01 G 49/00

A-7202-4G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 アルナイト型吸着剤及びその製法

⑮ 特 願 昭62-164067

⑯ 出 願 昭62(1987)7月2日

⑰ 発 明 者 小 川 政 英 新潟県新潟市緑町2丁目2番7号
⑰ 発 明 者 佐 藤 悌 治 新潟県新潟市新富町3丁目3番25号
⑰ 発 明 者 田 中 正 範 新潟県新潟市大栄町7丁目7番17号
⑱ 出 願 人 水澤化学工業株式会社 東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号
⑲ 代 理 人 弁理士 鈴木 郁男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

アルナイト型吸着剤及びその製法

2. 特許請求の範囲

(1) 実質上式



式中Mは1価カチオンを表わし、M'は
Al又は Al と Fe (III) との組合せを表
わす、

で示される化学組成とアルナイト型の結晶構造
とを有し、280 m²/g以上のBET比表面積を
有すると共に、細孔径10乃至300 Åの範囲
内における細孔容積が0.05 cc/g以上である層
状化合物から成ることを特徴とするアルナイト
型吸着剤。

(2) $MA_2 \cdot (SO_4)_2(OH)_2$

式中MはNa及び/又はKを表わす、

で示される化学組成を有する特許請求の範囲第
1項記載のアルナイト型吸着剤。

(3) 硫酸アルミニウム又は硫酸アルミニウムと硫

酸第二鉄との組合せと硫酸アルカリとを水酸化
アルカリが添加された水性媒体中で加熱反応さ
せてアルナイトを製造するに際し、反応の開始
に際して系のpHを4.0乃至4.4に維持し、反応
の過程においても系のpHが3.5を下らないよう
に維持し、比表面積の増大したアルナイト型の
層状化合物を品出させることを特徴とするアル
ナイト型吸着剤の製法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、アルナイト(alunite)型吸着剤及び
その製法に関するもので、より詳細には、比表面
積及び細孔容積を増大させることにより、吸着容
量を増大せしめたアルナイト型吸着剤及びその製
法に関する。

(従来の技術)

井上 等、日本化学会誌：1985(2)P158～162
には、 $Al_2 \cdot (SO_4)_2$ 、水溶液にH₂SO₄及びKOHを加
えて、K/Alを5、pHを3.7とし、3時間撹拌混
流させると、200～240 m²/gの比表面積を有

する合成アルナイトが生成すること、及びこの多孔性アルナイトは薄片状結晶の集合体で、15および30人程度の幅のスリット状細孔があり、水吸着能がシリカゲルに匹敵し、 SO_2 および H_2O 吸着能が高く、また酸性染料を良く吸着することが報告されている。

(発明が解決しようとする問題点)

この多孔性アルナイトの比表面積や細孔容積を更に増大させることは、種々の気体や液中の着色成分に対する吸着剤としての用途への実用化が期待される。

従って、本発明の目的は、比表面積及び細孔容積を増大させることにより、吸着容量を増大せしめたアルナイト型吸着剤を提供することにある。

本発明の他の目的は、上述した特性を有するアルナイト型吸着剤を、安価にしかも収率良く製造し得る方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、アルナイトの合成工程で、系中のpHを反応の全期間を通して3.8乃至4.4の一定

維持して比表面積の増大したアルナイト型の層状化合物を晶出させることを特徴とするアルナイト型吸着剤の製法が提供される。

(作用)

本発明方法も、硫酸アルミニウムと硫酸カリウムとを、カリウム大過剰の条件下に水溶液中で反応させる点では、公知方法のそれを軌を一にしている。しかしながら、公知方法では、反応開始時のみ、 KH_2PO_4 の添加によって、液のpHを2.80乃至3.70、特に3.7に維持するのに対して、本発明方法では、反応の開始に際して系のpHを4.0乃至4.4に維持し、反応の過程においても系のpHが3.8を下らないように維持することが顕著な特徴である。

本発明者等の研究によると、硫酸アルミニウムと硫酸アルカリとの反応により、アルナイト型の層状化合物が生成するにつれて、系のpHが低下(酸性側に移行)する傾向があり、このようにpHが低下すると、生成するアルナイト型吸着剤の比表面積及び細孔容積が小さくなり、しかもアルナ

イト型層状化合物の収率も低下することがわかった。これに対して、本発明に従い、反応開始時に系のpHを4.0乃至4.4、特に好適には4.1乃至4.3の範囲に維持すると共に、反応の過程でも必要に応じ水酸化アルカリを添加して系のpHが3.8を下らないように維持するときには、生成するアルナイト型吸着剤の比表面積及び細孔容積が大きくなり、しかもその収率も向上するのである。

本発明によれば、実質上式



式中Mは1価カチオンを表わし、M'は Al^{3+} 又は Al^{3+} と Fe^{3+} との組合せを表わす。

で示される化学組成とアルナイト型の結晶構造とを有し、 $280 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のBET比表面積を有すると共に、細孔径10乃至300Åの範囲内における細孔容積が 0.05 mL/g 以上である層状化合物から成ることを特徴とするアルナイト型吸着剤が提供される。

本発明によればまた、硫酸アルミニウム又は硫酸アルミニウムと硫酸第二鉄との組合せ、硫酸アルカリ及び水酸化アルカリを水性媒体中で加熱反応させてアルナイトを製造するに際し、反応の開始に際して系のpHを4.0乃至4.4に維持し、反応の過程においても系のpHが3.8を下らないように

維持して比表面積の増大したアルナイト型の層状化合物を晶出させることを特徴とするアルナイト型吸着剤の製法が提供される。

本発明において、pH4.0乃至4.4という高いpHで、比表面積及び細孔容積の大きいアルナイト型吸着剤が高収率で生成することは、従来の常識からみて真に予想外の事実である。何となれば、硫酸アルミニウムは、塩基性硫酸アルミニウムの形でさえ、pH3のオーダーで安定であるにすぎず、pH4を超える場合にはもはや安定には存在し得ない(水酸化アルミニウムを生成する)からである。

本発明において、反応開始時に、系のpHを4.0乃至4.4に維持することも本発明の目的に関して臨界的であり、pH4.4を超える場合には水酸化ア

ルミニウムが生成物中に混在するようになり、またpHが4.0よりも小さい場合には、生成物の比表面積や細孔容積も小さくなり、更にアルナイト型化合物の収率も低下するようになる。また、反応過程でもpHが3.8を超えて低くなるときにも、系中にアルナイトとならない Al_2O_3 成分が多く残存するようになる。

本発明におけるアルナイト型吸着剤は、前記式(1)で表わされる組成を有し、この組成に対応する原料が使用される。

3価金属 M' の原料としては、硫酸塩が使用され、硫酸アルミニウムが単独で、或いは硫酸第二鉄との組合せて使用される。硫酸アルミニウムと硫酸第二鉄との量比は自由に变化させ得るが、一般には、 $Al:Fe(III)$ の原子比で1:0.01乃至1:1、特に1:0.05乃至1:0.5の範囲内にあるのがよい。本発明の一つの好適な態様においては、粘土鉱物を酸処理する際副生する硫酸アルミニウム-硫酸第二鉄溶液を原料として使用し得ることであり、この原料を用いることにより、アル

ナイト型吸着剤を安価に製造することが可能となる。粘土酸処理工程で副生するこのような原料溶液の代表的組成は次の通りである。

Al_2O_3	4~8	g/L
Fe_2O_3	0.5~2.5	g/L
SO_4	10~21	g/L

硫酸アルミニウム、硫酸第二鉄は、反応系中に8乃至15 g/Lの濃度で存在するのがよい。

1価カチオン(M)の原料としては、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウムが用いられる。これらの原料は単独でも、2種以上の組合せでも使用できる。

3価カチオン(M')と1価カチオン(M)との比率は、化学量論量よりも1価カチオンを大過剰で存在させるのがよく、一般には、原子比で表わして、

$$M':M=3:1\sim 1:10$$

$$\text{特に } 1:1\sim 1:7$$

の比率となるような量で硫酸アルカリを存在させるのがよい。

硫酸アルミニウム等と硫酸アルカリとを水溶液中で均一に混合したとき、pHを4.0乃至4.4の範囲にあげるため、系中に水酸化アルカリを添加する。水酸化アルカリの添加に伴って、系中に水酸化アルミニウムの沈殿が部分的に生成することが認められるが、この沈殿は反応系の加熱に伴って消失し、全体が均質な溶液となる。

反応系からのアルナイト型層状化合物の品出は、一般に60乃至100℃の温度で行われる。この場合、前述した反応系を一般に100乃至300分間にわたって、上記温度迄上昇させ、この間に溶液の充分な熟成を行った後、アルナイト型化合物の品出を行わせるのがよい。アルナイト型化合物の品出は、一般に、反応系の加熱連続下に行わせるのがよい。反応品出に伴ない、反応系のpHが低下する傾向を屡々生じるが、この場合には反応系中に追加量の水酸化アルカリを供給して、系のpHが3.8を下らないようにする。このpH調節は、例えば反応系中にpH検出機構を設け、この検出信号により、水酸化アルカリ溶液の供給バ

ルブをON-OFF制御することにより容易に行われる。

反応終了後、生成したアルナイト型吸着剤を母液からろ過分離し、これを水洗した後、乾燥して製品とする。

本発明によれば、従来の合成法では低い収率しか得られなかったナトリウム型アルナイトでも、 Al_2O_3 基準で50%以上にも達する高収率で得られ、カリウム型アルナイトでは理論収率に近い収率が得られる。

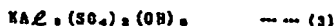
本発明のアルナイト型吸着剤は、前記式(1)で表わされる化学組成を有し、且つアルナイト型の結晶構造を示す。

第一のタイプのもは、ナトリウム型アルナイトであり、式



で表わされる組成を有し、そのX線回折像を第1図に示す。

第二のタイプのもは、カリウム型アルナイトであり、式



で表わされる組成を有し、そのX線回折像を第2図に示す。

第三のタイプのものは、Fe-Al型アルナイトであり、式



式中MはNa又はKであり、xは0.03乃至1.5の数であり、

その典型的なもの(M=K, x=0.5)のX線回折像を第3図に示す。

第1乃至3図に示すX線回折像から、本発明に用いるアルナイト型吸着剤は、何れもa-b面方向の結晶はよく発達しているが、単位層構造のC軸方向への積重乃至発達が不十分であり、これが比表面積の増大及び細孔容積の増大に結びついていると思われる。この傾向は、NH₄型アルナイト吸着剤や、カチオンの一部がオキソニウムイオン(H₃O⁺)で置換されたアルナイト吸着剤にも全く同様に認められる。

本発明に用いるアルナイト型吸着剤は、280

発性乃至昇華性物質を吸着させる吸着剤として有用であり、また混合ガス中から上述した物質のみを選択的に吸着させる吸着剤として有用である。また、この吸着剤は、各種溶液から上記極性物質や、各種色素や染料等を吸着させるための吸着剤としても有用である。

本発明のアルナイト型吸着剤は、そのみを単独で用いる代りに、それ自体公知の他の吸着剤、例えばゼオライト、活性白土、シリカゲル、シリカ・アルミナゲル、アルミナゲル、活性炭等と併用して又は複合体の形で使用することも可能である。

(発明の効果)

本発明によれば、高い比表面積と細孔容積とを有するアルナイト型吸着剤を高収率で合成することができ、このものは高吸着容量の吸着剤として有用である。

(実施例)

本発明を次の例で説明する。

試験方法

m²/g以上、特に300 m²/g以上にも達する大きなBET比表面積を有し、且つ細孔径10乃至300 Åの範囲内において0.05 m²/g以上、特に0.1 m²/g以上にも達する細孔容積を有する。

本発明のアルナイト型吸着剤は、粉末の形でも、粒状物の形でも使用することができる。例えば、このものは、必要により粉砕し或いは分級して、二次粒径が0.5乃至30 μm、特に1.5乃至10 μmの粉末の形で用いることができる。また、上記粉末を、粘土系バインダー、シリカゾルバインダー、有機高分子系バインダーの存在下に造粒し、粒径0.1乃至15 mm、特に0.5乃至5 mmの粒状物の形で吸着剤として使用することもできる。

本発明のアルナイト型吸着剤は、種々の極性物質、例えばアンモニア、窒素酸化物、硫酸酸化物、ハロゲン、ハロゲン酸化物、各種アミン類、メルカプタン、硫化アルキル、エーテル類、アルコール類、フェノール類、カルボン酸、カルボン酸エステル、有機ハロゲン化合物等の各種ガス、揮

本明細書における各項目の試験方法は下記によった。

1. X線回折

本実施例においては、理学電気機械X線回折装置(X線発生装置4036A1、グニオメーター2125D1、計数装置5071)を用いた。回折条件は下記のとおりである。

ターゲット	Cu
フィルター	Ni
検出器	SC
電圧	35 kV
電流	15 mA
カウント・フルスケール	8000 c/s
時定数	1 sec
走査速度	2°/min
チャート速度	2 cm/min
放射角	1°
スリット巾	0.3 mm

2. BET比表面積

自動BET(比表面積)測定装置(CARLO

-ERBA社製 Sorptomatic Series 1800)により測定した。

3. 細孔容積

自動BET(比表面積)測定装置(CARLO-ERBA社製 Sorptomatic Series 1800)により測定した吸着等温線を用い Granston-Inkly 法計算プログラムにより測定した。

4. メチレンブルー吸着力

0.1%メチレンブルー水溶液100mLを200mL共栓付三角フラスコにとり、供試料2gを加え、振とう機(振幅水平方向45mm、250往復/分)にて5時間振とうしたのち、室温にて静置し、上澄液の透明性及び色調を肉眼にて観察した。

5. ナフトールエローS吸着力

0.1%ナフトールエローS水溶液100mLを200mL共栓付三角フラスコにとり、供試料2gを加え、振とう機(振幅水平方向45mm、250往復/分)にて5時間振とうしたのち、室温にて静置し、上澄液の透明性及び色調を肉眼にて観察した。

末を得た。

実施例 2

2Lガラスビーカーに硫酸アルミニウム(JIS水道用1号品、 Al_2O_3 含有量:18.5%)105gと無水硫酸ナトリウム(試薬一級)125gをとり、水800gを加え溶解し、pH3.2の硫酸アルミニウム・硫酸ナトリウム混合溶液を得た。この溶液に攪拌下30%水酸化ナトリウム溶液を滴加し、pH4の乳白色の懸濁液を得た。懸濁液を95℃に加熱維持し、30分に一度の割合でpHを測定し、30%水酸化ナトリウム溶液を滴加し、pHを4に保ちながら5時間加熱攪拌を続け、白色の沈殿物を得た。この沈殿物をろ過により分離、水洗し、110℃の恒温乾燥器にて乾燥し25gの白色微粉末を得た。

実施例 3

2Lガラスビーカーに硫酸アルミニウム・硫酸第二鉄複合濃集剤溶液(水添化学工業製M.I.C.S: Al_2O_3 5.5%、 Fe_2O_3 0.8%、 SO_3 19.5%)275gと硫酸カリウム150gをとり、水800g

色吸着力の評価を次の記号で表示する。

●:粉末が色素により着色されており、上澄液がほぼ無色透明のもの。

○:粉末が色素により着色されているが、上澄液に色素の色調が残っているもの。

×:粉末が色素により着色されておらず、上澄液の色調に変化が認められないもの。

実施例 1

2Lガラスビーカーに硫酸アルミニウム(JIS水道用1号品、 Al_2O_3 含有量:18.5%)105gと硫酸カリウム(試薬一級)150gをとり、水800gを加え溶解し、pH2.8の硫酸アルミニウム・硫酸カリウム混合溶液を得た。この溶液に攪拌下30%水酸化カリウム溶液を滴加し、pHを4の乳白色の懸濁液を得た。懸濁液を95℃に加熱維持し、30分に一度の割合でpHを測定し、30%水酸化カリウム溶液を滴加し、pH4に保ちながら5時間加熱攪拌を続け、白色の沈殿物を得た。この沈殿物をろ過により分離、水洗し、110℃の恒温乾燥器にて乾燥し45gの白色粉

を加え溶解し、pH3.3の硫酸アルミニウム・硫酸第二鉄・硫酸カリウム混合溶液を得た。この溶液に攪拌下30%水酸化カリウム溶液を滴加し、pH4の淡茶色の懸濁液を得た。懸濁液を95℃に加熱維持し、30分に一度の割合でpHを測定し、30%水酸化カリウム溶液を滴加し、pHを4に保ちながら5時間加熱攪拌を続け、淡茶色の沈殿物を得た。この沈殿物をろ過により分離、水洗し、110℃の恒温乾燥器にて乾燥し、41gの白色粉末を得た。

比較例 1

2Lガラスビーカーに硫酸アルミニウム(JIS水道用1号品、 Al_2O_3 含有量:18.5%)105gと硫酸カリウム(試薬一級)150gをとり、水800gを加え溶解し、pH2.8の硫酸アルミニウム・硫酸カリウム混合溶液を得た。この溶液に攪拌下30%水酸化カリウム溶液を滴加し、pH3.7の乳白色の懸濁液を得た。懸濁液を95℃の温度で攪拌下5時間加熱維持し、白色の沈殿物を得た。又上澄液のpHは1.9であった。この沈殿物

を浮遊により分離、水洗し、110℃の恒温乾燥器にて乾燥し、31gの白色粉末を得た。

実施例1～実施例3、比較例によって得られたアルナイト型吸着剤のBET比表面積、細孔容積、メチレンブルー吸着力、ナフトールエローS吸着力測定結果を第1表に記載する。

第1表

	BET 比表面積 (m^2/g)	細孔容積 (cc/g)	メチレン ブルー 吸着力	ナフトール エローS 吸着力
実施例1	327	0.11	○	○
実施例2	310	0.17	○	○
実施例3	295	0.08	○	○
比較例	159	0.02	○	△

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明実施例1によるナトリウム型アルナイトのCu-K α 線によるX-線回折スペクトルである。

第2図は本発明実施例2によるカリウム型アルナイトのCu-K α 線によるX-線回折スペクトルである。

ルである。

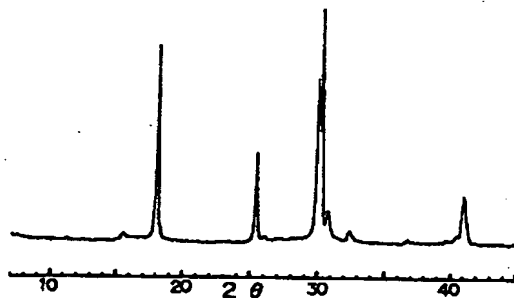
第3図は本発明実施例3によるFe-A α 型アルナイトのCu-K α 線によるX-線回折スペクトルである。

特許出願人 水澤化学工業株式会社

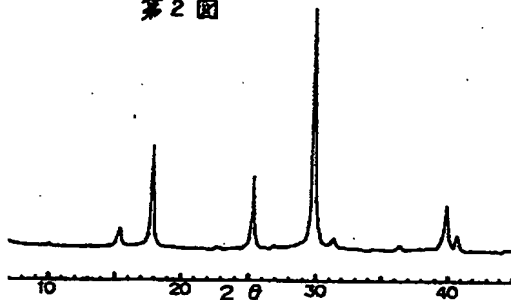
代理人 弁理士 鈴木 郁 男

代理人 弁理士 庄子 幸 男

第1図



第2図



第3図

